Ueber die

Aufspaltung des Naphtofuranringes.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Gräfenhan

aus Hof.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1900.

Ref. Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Es ist eine bekannte Eigenschaft der ungesättigten Verbindungen, dass ihre Halogenadditionsprodukte beim Behandeln mit Alkalien, und zwar meist alkoholischer Kalilauge, leicht ein Molekül Halogenwasserstoff abspalten, um monohalogenierte, ungesättigte Verbindungen zu liefern. Dieses Verhalten zeigen jedoch nicht nur die olefinischen Verbindungen der Fettreihe, sondern sehr oft auch die iso- und heterocyklischen Körper, welche äthylenische Doppelbindungen in ihrem Kern aufweisen, wie solches beim Cumaron und Naphtofuran, beim Inden und noch vielen anderen der Fall ist.

Die Monohalogensubstitutionsprodukte der Olefine besitzen nun ihrerseits auch wieder die Eigenschaft, bei weiterer Behandlung mit alkoholischer Kalilauge noch ein Molekül Halogenwasserstoff abzuspalten, um Körper zu bilden, die der Acetylenreihe angehören, eine Reaktion, die bisher bei ringförmigen Körpern noch nicht geglückt ist. Im Gegenteil zeigen sogar die Monohalogensubstitutionsprodukte von Körpern mit ringförmiger Bindung eine ausserordentliche Beständigkeit

gegen alkalische Agentien, und es bedarf sehr energischer Eingriffe, um in ihnen das Halogenatom überhaupt herauszunehmen.

So gelingt ein direkter Austausch von Halogenatom gegen Hydroxyl in im Kern halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen nur sehr schwer, da die Bindung der Halogene hier eine aussergewöhnlich feste ist; am leichtesten ist derselbe zu bewerkstelligen, wenn noch negative Elemente oder Radikale (NO_2, HSO_3, CO_2H) sich neben den Haloiden befinden, und ist es so möglich, aus Nitrochlorbenzol zum Nitrophenol zu gelangen. Es ist jedoch auch gelungen, die Halogene in dem substituierten aromatischen Kern direkt durch die Gruppe OH zu ersetzen, als man die Halogensubstitutionsprodukte mit alkoholischer Kalilauge auf höhere Temperatur erhitzte. So erhält man[1] durch Erhitzen von Brombenzol mit Natriummethylat auf 220° C Phenol neben Methylphenyläther.

Das p. Dibrombenzol wird von Natriummethylat schon bei 150° C angegriffen unter Bildung von p. Bromphenol neben p. Bromanisol und kleinen Mengen von Hydrochinondimethyläther. Das symmetrische Tribrombenzol $C_6H_3Br_3$ liefert mit Natriummethylat sogar schon bei 120° C (3,5) Dibromphenol neben Dibromanisol und andern Körpern. Sind in einem Halogenderivat an der o- oder p-Stelle zwei Wasserstoffatome durch NO_2, SO_3H oder CO_2H vertreten, so lässt sich das Halogen durch Alkalien leicht gegen Hydroxyl austauschen. Ist aber nur ein Wasser-

[1]) Blau, M. 7, 626, 627, 630.

stoffatom durch jene sauren Gruppen vertreten, so erfolgt ein Austausch des Halogens blos bei den Nitroderivaten.

Die Einwirkung von ätzenden Alkalien auf Körper mit ringförmiger Bindung macht sich meist in der Weise geltend, dass ein Ersatz des Halogenatoms durch Hydroxyl eintritt, eine Reaktion, die bei den Fettkörpern durch jenes Reagens in den meisten Fällen nicht eintritt. Es ist zwar auch in der aliphatischen Reihe ein Ersatz von Halogen durch Hydroxyl möglich, doch gelingt dieser hier meist nur auf Umwegen oder indem man ganz bestimmte Reagentien verwendet. Bei den Dihalogenadditionsprodukten gelingt dieser Ersatz leicht, wenn man sehr milde wirkende Alkalien, wie Kaliumkarbonat, Natriumacetat oder ähnliche verwendet oder den Umweg über die Essigsäureester einschlägt.

So ist man, wie bekannt, imstande, in dem Äthylenbromid die beiden Bromatome durch Hydroxyl zu ersetzen, durch Kochen mit Kaliumacetat in alkoholischer oder Kaliumkarbonat in wässriger Lösung. Befinden sich nun in den Dihalogensubstitutionsprodukten die beiden Halogenatome an einem einzigen Kohlenstoffatom, so findet auch deren Ersatz statt, doch entstehen hier an Stelle des oben erhaltenen Alkohols entweder Aldehyde oder Ketone, da ja Kohlenstoffatome mit zwei und mehreren gebundenen Hydroxylgruppen im allgemeinen nicht existenzfähig sind, sondern sich stets unter Wasserabspaltung zersetzen. So gelingt es, von Körpern mit der Gruppe — CHX_2 zu Aldehyden, von solchen mit der Gruppe

— CX_3 zu Säuren zu gelangen. Überhaupt zeigt sich die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und alkalisch wirkenden Agentien auf die verschiedenen Halogenprodukte organischer Körper sehr verschieden, je nachdem dieselben primär, sekundär oder tertiär gebundene Halogenatome enthalten. So lässt sich z. B. das tertiäre Butyljodid $(CH_3)_3$ C . J schon durch längeres Einwirken von kaltem Wasser unter Jodwasserstoffabspaltung in das Trimethylkarbinol $(CH_3)_3$ C . OH überführen, während bei sekundären und primären Halogensubstitutionsprodukten es schon der Einwirkung ätzender Alkalien bedarf.

Im Äthyljodid ist z. B. die Bindung des Jodatoms schon eine festere, doch gelingt es, durch Einwirkung von Alkalien dasselbe zu ersetzen, und zwar entsteht beim Kochen mit Natriumäthylatlösung nach Williamson[1] Äthyläther: $C_2H_5 — O — C_2H_5$.

Die Wirkung der alkoholischen Kalilauge auf halogenierte olefinische Verbindungen oder auf Körper mit äthylenischen Bindungen äussert sich neben der Abspaltung von Halogenwasserstoff zuweilen auch in der Weise, dass ein Ersatz des Halogenatoms durch die Gruppe OC_2H_5 eintritt, falls man äthylalkoholische Lauge verwendet. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff erfolgt in der Weise, dass das Halogenatom mit einem Wasserstoffatom austritt, das an einem benachbarten Kohlenstoffatom sich befindet. Findet sich nun kein solch hydrogenisiertes Kohlenstoffatom vor, wie z. B. im Chloroform $CH Cl_3$, so wird durch

[1]) Ann. 77, 38; 81, 77.

alkoholisches Kali kein Chlorwasserstoff entzogen, sondern es tritt in diesem Fall ein Ersatz des Halogens durch die Äthoxylgruppe ein. Man gelangt auf diese Weise vom Chloroform zum Orthoameisensäureäthylester $HC(OC_2H_5)_3$,[1] von dem Trichloräthylen $CHCl=CCl_2$ zur Verbindung $CH(OC_2H_5)=CCl_2$.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Kohlenstofftetrachlorid gelingt der Ersatz der vier Chloratome gegen Hydroxyl und entsteht als Endprodukt Kohlensäure und Wasser, da $C(OH)_4$ nicht existenzfähig.

Zu dem dreibasischen Essigäther $CH_3 \cdot C(OC_2H_5)_3$ gelangt man durch Erhitzen von Trichloräthan CH_3-CCl_3 mit Natriumalkoholat auf 100—120° C.[2]

Genther und Fischer[4] fanden bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Perchloräthylen $CCl_2=CCl_2$ bei einer Temperatur von 100—120° C als wesentlichstes Bildungsprodukt Dichloressigester und diäthylätherglyoxylsaures Natrium neben wenig Trichloräthoxyläthylen und dreibasischem Dichloressigäther.

Die hier eingetretene Reaktion verläuft in der Weise, dass zuerst — und zwar umso mehr, je kürzer die Einwirkung dauerte — Trichlorvinyläthyläther entsteht.

$$CCl_2=CCl_2 + C_2H_5ONa = CCl_2=CCl.OC_2H_5 + NaCl$$

---

[1]) Ann. 92, 346.

[2]) Genther, Z. 1871, 128.

[3]) J. 1864, 316.

Dieser Äther setzt sich grösstenteils weiter um zu Dichlorvinyldiäthyläther:

$$CCl_2 = CCl.OC_2H_5 + C_2H_5ONa = CCl_2 = C(OC_2H_5)_2 + NaCl,$$

der, unter Aufnahme von einem Molekül Alkohol und Aufhebung der doppelten Bindung dreibasischen Dichloressigäther bildet:

$$CCl_2 = C(OC_2H_5)_2 + C_2H_5OH = CHCl_2 - C(OC_2H_5)_3$$

Dieser Äther geht alsdann durch Wasser über in den einbasischen Dichloressigsäureäthylester unter Abspaltung von 2 Molekülen Alkohol:

$$CHCl_2.C(OC_2H_5)_3 + H_2O = CHCl_2 - COOC_2H_5 + 2C_2H_5OH;$$

welcher Ester durch Natriumalkoholat in den Diäthylglyoxylsäureäthylester übergeführt wird, auf den dann das Ätzalkali unter Bildung von diäthylglyoxylsaurem Natrium verseifend einwirkt.[1]

$$CHCl_2 - COOC_2H_5 + 2C_2H_5ONa = CH(OC_2H_5)_2 - COOC_2H_5 + 2NaCl$$

$$CH(OC_2H_5)_2 - COOC_2H_5 + NaOH = CH(OC_2H_5)_2 - COONa + C_2H_5OH.$$

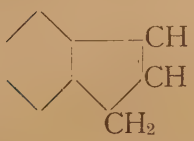
Der Ersatz von Halogenatom durch die Gruppe OC_2H_5 findet auch statt, wenn man auf das β Bromstyro $C_6H_5CH=CHBr$ Natriumalkoholat einwirken lässt, es bildet sich hier der Äthyläther $C_6H_5CH=CHOC_2H_5$, während, mit Wasser erhitzt, sich das β Bromstyrol zu dem Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ umlagert,

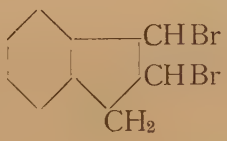
[1]) Genther u. Brockhoff J. 1873, 315.

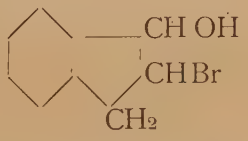
wobei die Verbindung $C_6H_5CH=CHOH$ als Zwischenprodukt entstanden sein dürfte.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das α Bromstyrol $C_6H_5CBr=CH_2$ findet unter Abspaltung von Halogenwasserstoff die Bildung von Acetylenbenzol statt, während durch Erhitzen mit Wasser auf 180° C sich dagegen Methylphenylketon bildet $C_6H_5.CO.CH_3$[1], das aus zuerst entstandenem $C_6H_5C(OH)=CH_2$ durch Umlagerung sich gebildet hat.

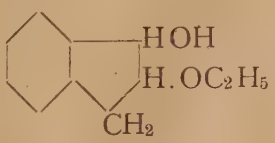
Krämer und Spilker[2] fanden, dass sich das Hydrindendibromid, das man aus dem Inden durch Einwirkung von Brom erhalten kann, schon beim Erwärmen mit Wasser in das Hydrindenoxybromid überführen lässt:





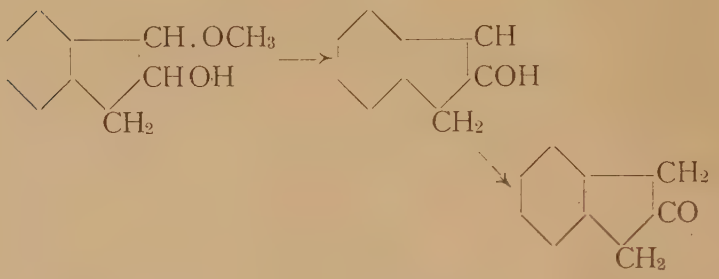


Das zweite Bromatom in dem Hydrindendibromid ist ungleich fester gebunden und wird nur eliminiert,[3] d. h. durch OC_2H_5 ersetzt, wenn man auf das Hydrindenoxybromid Natriumalkoholat einwirken lässt, wobei als Endprodukt ein Körper von folgender Zusammensetzung entsteht



[1]) Friedel u. Balson. Bl. 32, 614.
[2]) Ber. 23, 3280.
[3]) Ber. 26, 1539.

Fr. Heusler und Heinr. Schieffer[1] stellten nun fest, dass sich bei der successiven Einwirkung von Natriummethylat und verdünnter Schwefelsäure auf das von Krämer und Spilker hergestellte Hydrindenoxybromid das symmetrische 3 Hydrindon gebildet in folgender Weise:



Bei Einwirkung von alkoholischem Alkali auf die halogensubstituierten Pyridine findet ebenfalls ein Ersatz des Halogens durch die Äthoxylgruppe OC_2H_5 statt, und zwar zeigen die verschiedenen möglichen halogenierten Pyridine dabei ein verschiedenes Verhalten; ein direkter Ersatz der Halogene durch Hydroxyl tritt dabei nur sehr selten ein und dürften die Oxypyridine am leichtesten aus den Sulfosäuren durch die Kalischmelze zu erhalten sein, da mit alkoholischem Kali immer meist die Äther entstehen. So entsteht aus dem 4-Chlorpyridin, mit Natriummethylat auf 100° C erhitzt, das Methoxylpyridin $C_5H_4(OCH_3)N$[2], während das Trichlorpyridin $C_5H_2Cl_3N$ den Dichloroxypyridinäthyläther bildet.[3]

---

[1]) Ber. 32, 28.
[2]) Haitinger, Lieben M. 6, 320.
[3]) Königs Geigy. Ber. 17, 1834.

Das 3 Monobrompyridin liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160° C den Oxypyridinäthyläther[1], und aus dem (3,5) Dibrompyridin bildet sich der Äthyläther des Dioxypyridins $C_6H_3N(OC_2H_5)_2$; hierbei bildet sich auch noch der Monoäthyläther des Dioxypyridins $C_6H_3N(OH)OC_2H_5$).[2]

P. Fritsch[3] fand bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Hexachlorpropylen, dass unter starker Erwärmung ein Ersatz der drei Chloratome der Gruppe — CCl_3 durch OC_2H_5 stattfindet.

$$\begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ CCl_3 \end{array} + 3\,NaOC_2H_5 = 3\,NaCl + \begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ C(OC_2H_5)_3, \end{array}$$

welcher Körper durch Behandeln mit Salzsäure unter Abspaltung von 2 Molekülen Alkohol in den Orthotrichloracrylsäureäthylester übergeht, aus welchem man leicht die Trichloracrylsäure erhalten kann.

$$\begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ C(OC_2H_5)_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C.Cl_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ COO.C_2H_5. \end{array} + 2\,C_2H_5.OH$$

Der Orthoester der Trichloracrylsäure zeigt gegen alkoholische Natriumalkoholatlösung eine sehr grosse Beständigkeit und die in ihm noch vorhandenen Chloratome werden bei weiterer Behandlung nicht ersetzt.

---

[1]) Weidel, Blau M 6, 604.
[2]) Weidel, Blau M 6, 653.
[3]) A. 297, 315.

Führt man denselben Orthoester dagegen in den gewöhnlichen Ester der Trichloracrylsäure über, was man durch mehrstündiges Schütteln mit concentrierter Salzsäure erreichen kann, so gelingt es durch Einwirkung von Natriumalkoholatlösung ihn in den α Chlor β Diäthoxyacrylsäureäthylester überzuführen nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CCl \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + 2\,NaOC_2H_5 = \begin{array}{l} C(OC_2H_5)_2 \\ \| \\ C.Cl \\ | \\ COO\,C_2H_5 \end{array} + 2\,NaCl$$

Eine eigentümliche Wirkung des alkoholischen Kali fand Carl Hell in Gemeinschaft mit B. Portmann[1] als er das Verhalten der Dibromide des Isoeugenols und seiner Äther gegenüber Natriumäthylalkoholat prüfte. Die hier eingetretene Reaktion verlief in der Weise, dass eines der beiden Bromatome in Verbindung mit einem Wasserstoffatom als Bromwasserstoff abgespalten wurde, während das andere dagegen durch die Äthoxylgruppe ersetzt wurde, und ein Körper von folgender Zusammensetzung resultierte:

$$C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ OC_2H_5 \\ CH=C(OC_2H_5)CH_3. \end{cases}$$

Der Gang dieser Reaktion und die Wirkung der alkoholischen Natriumäthylatlösung wurde hierauf genau festgestellt durch die Versuche von Carl Hell und Hollenberg[2], als sie das Monobromanethol-

[1]) Ber. 28, 2088.
[2]) Ber. 29, 682.

dibromid mit Natriumäthylatlösung erhitzten, wobei sich m-Brom-p-methoxylbenzol α propenyläther bildete:

$$C_6H_3Br(OCH_3)C(OC_2H_5) = CH.CH_3$$

Die erfolgte Umsetzung hat somit darin bestanden, dass das eine Bromatom als Bromwasserstoff unter Wiederherstellung der doppelten Bindung entzogen wurde und an die Stelle des zweiten Bromatoms der Propenylgruppe einfach die Äthoxylgruppe getreten ist.

Hell giebt nun an, dass diese beiden scheinbar nebeneinander herlaufenden Reaktionen doch getrennt von einander verlaufen und hat durch den Versuch gezeigt, dass hierbei der Ersatz des einen Bromatoms des Monobromanetholdibromid durch die Äthoxylgruppe in erster Linie zur Bethätigung kommt, während die Abspaltung des zweiten Bromatoms in Form von Bromwasserstoff erst in zweiter Phase durch das Natriumäthylat erfolgt.

Der entstandene m.Brom-p-methoxylbenzol α propenyläther wird durch Einwirkung verdünnter Säuren unter Alkoholabspaltung in den α Propenylalkohol

$$C_6H_3Br(OCH_3)—C(OH)=C.CH_3$$

übergeführt, welche Reaktion auch schon beim Erhitzen unter Äthylenabspaltung vor sich gehen kann. Dieser Alkohol ist jedoch nicht beständig, sondern lagert sich, wie dies ja bei andern entsprechenden Propenylverbindungen auch der Fall ist, in ein Keton um von der Formel:

$$C_6H_3Br(OCH_3).CO.CH_2.CH_3.$$

In gleicher Weise wie auf das Monobromanetholdibromid verlief die Einwirkung der alkoholischen

Kalilauge auf das Anetholdibromid. Hier bildete sich der Methoxylbenzolpropenyläthyläther

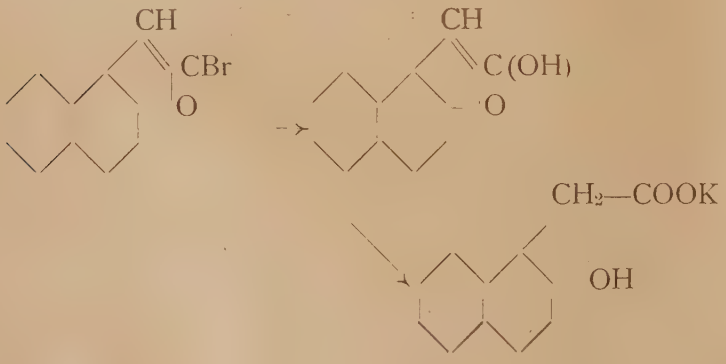
$$C_6H_4(OCH_3)C(OC_2H_5)=CH.CH_3,$$

der, analog dem Propenyläther, aus dem gebromten Anetholdibromid, beim Zusammenbringen mit verdünnten Säuren, unter erheblicher Wärmeentwicklung und Abspaltung von Äthylalkohol, das Keton

$$C_6H_4(OCH_3).CO.CH_2.CH_3$$

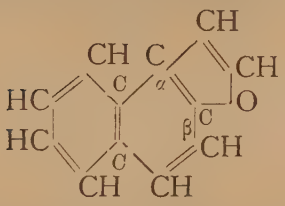
liefert.

Auch die von mir ausgeführte Einwirkung von alkohol. KOH auf Monohalogenkörper der Naphtofuranreihe gehört in dieses Kapitel. Auch hier erfolgt ein Austausch von Br oder Cl gegen OH, und die entstandene, intermediär gebildete Oxyverbindung lagert sich, analog den Hell'schen Beobachtungen, um, jedoch nicht zu einem Keton, sondern zu einem Lacton, das dann weiter durch Alkali in ein Salz der zugehörigen Oxysäure übergeführt wird.



Experimenteller Teil.

Darstellung von β Naphto α furan.



I. Durch Condensation von β Naphtoxylacetal mittels Zinkchlorid und Eisessig.

Zur Darstellung des β Naphtoxylacetals[1] liess ich die berechneten Mengen β Naphtol (9,4 g) Monochloracetal (10 g) und Natriumäthylat (1,5 g Na), in Alkohol gelöst, im Schiessrohr 12 Stunden lang bei einer Temperatur von 180° C auf einander einwirken. Der Röhreninhalt war nach dem Erhitzen hellgelb gefärbt, und es hatten sich in der Röhre kleine Krystalle von Kochsalz abgeschieden. Nachdem der Inhalt in ein Becherglas gegossen, schied sich beim Verdünnen mit Wasser ein schweres, fast farbloses Öl am Boden des Gefässes ab. Dieses Öl wurde ausgeäthert und die

[1]) A. Gieseke, Inaug. Diss. Rostock 1897.

ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Äther auf dem Wasserbad abgedampft, hinterblieb ein hellgelbes Öl, das bei 32 mm Druck den Siedepunkt 222° C, bei 17 mm 207° zeigte.

Dieses Öl wurde nun mit einer Lösung von 3 Teilen Chlorzink in 10 Teilen Eisessig auf einem Asbestteller einmal aufgekocht. Längeres Kochen vermehrte die Ausbeute nicht.

Das Reaktionsprodukt, in Wasser gegossen, schied hierbei auf dem Boden des Gefässes ein helles Öl ab, während eine specifisch leichtere, harzartige Masse auf dem Wasser schwamm.

Dieses Harz bestand, wie weiter unten gezeigt werden wird, aus polymeren β Naphto α furan.

Die Condensation des β Naphtoxylacetals wurde immer nur in kleinen Portionen (5 g) vorgenommen, da bei grösseren Mengen bessere Ausbeuten an Naphtofuran nicht erhalten wurden.

Das bei mehreren Operationen gewonnene Öl wurde in einem Wasserdampfstrom destilliert, wobei sich in der Vorlage ein hellgelbes Öl abschied, das nach dem Ausäthern und Trocknen im Vakuum destilliert wurde und mir so eine fast farblose Flüssigkeit lieferte, die beim Abkühlen zu einem weissen Krystallbrei erstarrte vom Schmelzpunkt 62° C. Gieseke fand für das β Naphto α furan den Schmelzpunkt zwischen 60 und 61° C liegend. Diese Krystalle lösten sich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und gaben mit concentrierter Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung, die bald in graugrün überging. Zur Sicherheit wurde, da der von mir gefundene Schmelzpunkt

mit dem Gieseke's und 1° differierte, noch eine Analyse dieser weissen Krystalle ausgeführt, die mir dieselben doch als β Naphto α furan charakterisierte.

Analyse:

0,2683 g Substanz gaben 0,8412 g CO_2 und 0,1174 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_8O$:	Gefunden:
C = 85,71 %	85,51 %
H = 4,76 „	4,83 „

Das bei obiger Condensation gebildete Harz löste sich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in absolutem Alkohol und war unlösslich in Wasser. Es wurde getrocknet, im Mörser gepulvert und dann der trocknen Destillation unterworfen, wobei ein helles Öl überging, das in einer am Destillatioskolben angebrachten Vorlage krystallinisch erstarrte und dann den Schmelzpunkt 62° C zeigte. Als Rückstand blieb eine poröse Kohle. Das übergangene Destillat erwies sich als reines β Naphtofuran. Es bestanden also die sich bei der Condensation von β Naphtoxylacetal mit Zinkchlorid und Eisessig gebildeten Harzmassen aus polymerem β Naphto α furan.

Die gleiche Polymerisation trat ein, als ich in stark gekühlte concentrierte Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren Naphtoxylacetal tropfenweise eintrug. Auch hier bildeten sich hellgrüne bis schwarze poröse Harzmassen, welche sich bei näherer Prüfung ebenfalls als polymeres β Naphtofuran erwiesen.

Da die Ausbeute an β Naphto α furan nach diesem angegebenen Verfahren immer eine sehr kleine war, so stellte ich mir dasselbe nach dem Verfahren von Hesse[1] dar, welches mir eine grössere Ausbeute an Furan lieferte.

II. Darstellung durch Condensation mit alkoholischem Kali.

Ich liess zu diesem Zweck auf die berechneten Menge β Naphtol (80 g) und Kaliumhydroxyd (32 g), in absolutem Alkohol gelöst (320 g), Monochloracetal (85 g) einwirken und zwar im Schiessrohr 18 Stunden lang bei einer Temperatur von 200° C. Der dunkelgefärbte Röhreninhalt, durch abgeschiedenes Kaliumchlorid stark getrübt, wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich das gebildete Furan als schweres, durch Verunreinigungen dunkel gefärbtes Öl am Boden abschied. Nachdem mit Natronlauge versetzt war, um eventuell unverändertes β Naphtol in Lösung zu halten, wurde mittels Wasserdampf das sich gebildete β Naphto-α furan abdestilliert. Es ging hierbei in schweren, öligen Tropfen über, die sehr rasch zu einer fettglänzenden weissen krystallinischen Masse erstarrten, und zwar ging dies so rasch vor sich, dass die öligen Tropfen meist schon im Kühlrohr des an dem Destillierkolben angebrachten Liebig'schen Kühlers fest wurden und dasselbe des öfteren verstopften. Durch Erwärmen des Kühlwassers wurden die erstarrten Massen immer wieder zum Schmelzen gebracht und so eine ungestörte

[1]) Ber. 30, 1438.

Destillation ermöglicht. Die Ausbeute nach diesem Verfahren ist eine sehr gute zu nennen, und war ich imstande, mir so eine grosse Menge an β Naphto α furan herzustellen. — Ich erhielt durchschnittlich aus 150 g angewandtem β Naphtol und den entsprechenden Mengen Monochloracetal und alkoholischer Kalilauge ungefähr 100 g β Naphto α furan, was 58% der theoretischen Ausbeute entspricht. Der Verlust an Ausgangsmaterial ist darin zu suchen, dass erstens immer ein Teil des β Naphtols beim Erhitzen im Rohr nicht mit in Reaktion getreten, und zweitens sich harzige Massen als Nebenprodukt gebildet, die beim Destillieren mit Wasserdampf im Kolben zurückbleiben und nicht weiter zu verwerten waren.

Das so erhaltene β Naphto α furan zeigte den Schmelzpunkt 62° C. Es löste sich leicht in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aceton. Mit concentrierter Schwefelsäure gab es beim Erwärmen blaue bis dunkelgrüne Färbungen.

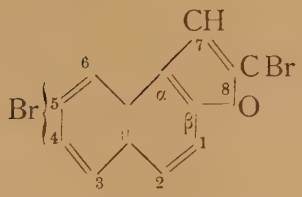
Es wurde auch hier zur Vorsicht noch eine Analyse vorgenommen.

Analyse:

0,1875 g Substanz gaben 0,5884 g CO_2 und 0,0821 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_8O$:	Gefunden:
C = 85,71%	85,58%
H = 4,76 „	4,86 „

Darstellung von Dibrom β naphto α furan.



4,(5?) 8 Dibrom β naphto α furan

Ich liess auf eine bestimmte Menge β Naphto α furan Brom einwirken und zwar so, dass auf 1 Molekül β Naphto α furan 4 Atom Brom trafen.

Die Ausführung der Reaktion wurde in folgender Weise vorgenommen:

Das β Naphtofuran wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und unter starker Abkühlung mit dem ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünnten Brom langsam versetzt. Die Reaktion trat sofort ein und verlief in sehr stürmischer Weise unter starker Abgabe von Bromwasserstoffdämpfen. Nach Beendigung der Reaktion liess ich den Schwefelkohlenstoff auf einem erhitzten Wasserbad verdunsten und erhielt als Rückstand eine hellgrüne, verschmierte Krystallmasse, die fortwährend Bromwasserstoffdämpfe abgab und sich in concentrierter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe löste. Alsdann erhitzte ich dieselbe mit 10% alkoholischer Kalilauge ungefähr 3/4 Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, wobei sich am Boden des Kolbens Kaliumbromid pulverförmig abschied. Das Reaktionsprodukt wurde nun mit Wasser ziemlich stark verdünnt und der sich hierbei abscheidende hellgrüne, voluminöse Niederschlag abfiltriert und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt.

Da die so erhaltenen Krystalle noch nicht vollständig rein weisse Farbe zeigten, wurden sie nochmals in Alkohol gelöst und diese Lösung mit Tierkohle längere Zeit bis zur Entfärbung gekocht. Nachdem die Kohle abfiltriert, wurde das noch heisse, alkoholische Filtrat mit wenig Wasser verdünnt, bis gerade eine leichte Trübung der Flüssigkeit sich bemerkbar machte. Während sich nun die Lösung immer mehr abkühlte, schied sich ein weisser krystallinischer Körper aus vom Schmelzpunkt 82° C, welcher sich in Schwefelkolenstoff und Äther leicht löste, in Alkohol dagegen war er nur schwer löslich. Bei längerem Liegen an der Luft färbte er sich grün. Um nun seine Zusammensetzung festzustellen, wurde er einer Analyse unterworfen. Eine geringe Menge desselben auf ein an einem Platindraht befestigtes, gut ausgeglühtes Kupferoxydstückchen gelegt und dann in die nicht leuchtende Bunsen'sche Flamme gebracht, gab die bekannte blaugrüne Flammenreaktion, was mir den Halogengehalt meines Körpers bestätigte.

Ich nahm nun eine quantitative Bestimmung des in ihm enthaltenen Broms vor.

Analyse:

0,2649 g Substanz gaben 0,3022 g Bromsilber.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_7Br_2O$	
$Br = 48{,}93\%$	$48{,}55\%$

Ausbeute:

14 g angewandtes β Naphto α furan lieferten mir bei der Bromierung 15,5 g Dibrom β naphto α furan.

Monobromoxynaphtylessigsäure.

$$C_{10}H_5Br<\begin{matrix}OH\\CH_2.COOH.\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Säure erhitzte ich das Dibrom β naphto α furan mit einer circa 25 %igen alkoholischen Kalilauge im Schiessrohr 12 Stunden lang auf 120° C. Die Rohre wurden nach dem Erkalten nach der gebräuchlichen Methode geöffnet, und zeigten dieselben in ihrem Inneren keinen merklichen Druck, doch empfiehlt es sich, bei ihrer Handhabung grosse Vorsicht anzuwenden, da verschiedene im noch warmen Zustand mit ausserordentlicher Heftigkeit zerplatzen.

Der hellgelb gefärbte Röhreninhalt wurde mit Wasser stark verdünnt, wobei sich noch unverändertes Dibrom β naphto α furan flockig abschied. Dieses wurde abfiltriert und dann das alkalische Filtrat mit concentrierter Salzsäure vorsichtig angesäuert. Hierbei schieden sich schwach braun gefärbte, perlmutterglänzende Krystalle ab, die in der Weise gereinigt wurden, dass ich sie in Soda löste, die Lösung ausätherte, um die Verunreinigungen zu entfernen, und aus der Lösung dann wieder mittels Salzsäure den Körper ausfällte.

Nachdem ich dies mehrmals wiederholt, erhielt ich einen rein weissen in wolligen Nadeln krystallisierten Körper vom Schmelzpunkt 166° C.

Da mir die beim Lösen in einer Sodalösung entwickelte Kohlensäure das Vorliegen einer Säure bestätigte und die vorgenommene Flammenreaktion einen Halogengehalt derselben kundgab, schritt ich zur

Analyse, welche mir den Körper als eine Monobrom-oxynaphthylessigsäure bestätigte.

Analyse:

a) 0,2430 g Substanz gaben beim Verbrennen im Bleichromatrohr 0,4572 g CO_2 und 0,0721 g H_2O.

$C_{10}H_5Br\begin{cases}OH\\CH_2COOH\end{cases}$ ($C_{12}H_9O_3Br$):	Berechnet für	Gefunden:
C	51,24 %	51,31 %
H	3,20 „	3,29 „

b) 0,2190 g Substanz gaben 0,1464 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_{12}H_9O_3Br$:	Gefunden:
Br	28,47 %	28,44 %

Ausbeute:

Aus 10 g Dibrom β naphto α furan erhielt ich 6 g Monobromoxynaphtylessigsäure.

Ich liess nun auf β Naphto α furan wieder Brom einwirken und zwar auf 1 Molekül Furan 2 Atome Brom treffend, wobei ich in derselben Weise, wie oben angegeben, verfuhr. Als Reaktionsprodukt erhielt ich eine grün gefärbte, zähflüssige Masse, die ebenfalls an der Luft starke Bromwasserstoffdämpfe abgab. Nachdem dieselbe mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad circa ½ Stunde gekocht war, goss ich sie in Wasser, in das ich einen kräftigen Wasserdampfstrom einleitete. Als Destillat erhielt ich ein helles, schweres Öl, das alsbald zu weissen, blättrigen Krystallen erstarrte, die den Schmelzpunkt 62 ° C und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das angewandte β Naphto-

furan zeigten; auch betrug deren Gewicht die Hälfte der zur Reaktion verwendten Substanzmenge. Der durch Wasserdampf nicht destillierbare Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst, mit Tierkohle zwecks Entfärbung längere Zeit gekocht, filtriert und aus dem heissen Filtrat durch Verdünnen mit wenig Wasser ein hellgelber, voluminöser, krystallinischer Körper ausgefällt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich ihn in Form von rein weissen Krystallen mit dem Schmelzpunkt 82 ° C. Dieselben lösten sich in Äther und Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol schwer; an der Luft färbten sie sich bei längerem Liegen grün. Eine vorgenommene Analyse erwies dieselben als Dibrom β naphto α furan.

Analyse:

0,2764 g Substanz gaben 0,3154 g Bromsilber.

Berechnet für $C_{12}H_7Br_2O$:	Gefunden:
Br = 48,93 %	48,56 %

Die Einwirkung von Brom auf das β Naphto α furan im Verhältnis von 2 Atomen Brom auf 1 Molekül Naphtofuran verlief in der Weise, dass das angewandte Brom nur mit der Hälfte des β Naphto α furans in Reaktion trat, um Dibrom β naphto α furan zu bilden, während die andere Hälfte unverändert blieb. Es ist also nötig, Brom und Furan im Verhältnis von 4 Atomen zu 1 Molekül auf einander einwirken zu lassen, um das ganze Furan in das Dibromprodukt überzuführen.

Zur besseren Charakterisierung der oben erwähnten Monobromoxynaphtylessigsäure versuchte ich, einige Salze derselben darzustellen und zwar das Calcium-, Barium- und Kupfersalz.

Monobromoxynaphtylessigsaures Calcium.

$$\left(C_{10}\,H_5\,Br{<}\begin{matrix}OH\\CH_2\,COO\end{matrix}\right)_2\,Ca.$$

Dieses Salz wurde als weisses, amorphes Pulver erhalten, als ich eine genau neutrale Lösung der Monobromoxynaphthylessigsäure mit Chlorcalcium versetzte. Diese neutrale Lösung stellte ich mir in folgender Weise dar: Ich fügte einer mässig verdünnten Lösung von Natriumkarbonat in Wasser so lange von der festen Monobromoxynaphtylessigsäure bei, als sich dieselbe noch löste; die zuletzt beigefügte feste Säure, welche nicht mehr vollständig in Lösung ging, wurde durch Filtration wieder getrennt.

Das Calciumgehalt des weissen, amorphen, aus monobromoxynaphtylessigsaurem Calcium bestehenden Pulvers wurde quantitativ bestimmt.

Analyse:

0,0653 g Substanz lieferten 0,0059 g Calciumoxyd.

Berechnet für $(C_{12}H_8O_3Br)_2Ca$:	Gefunden:
$Ca = 6{,}66\ \%$	$6{,}28\ \%$

Monobromoxynaphtylessigsaures Barium.

$$\left(C_{10}H_5\ Br{<}\begin{matrix}OH\\CH_2\,COO\end{matrix}\right)_2 Ba.$$

Ich stellte mir, wie oben erwähnt, wieder eine genau neutrale Lösung der Monobromoxynaphtylessigsäure in Soda her und fügte derselben wässrige Bariumchloridlösung bei. Es fiel das Bariumsalz in weissen, kleinen Krystallen aus.

Die Analyse ergab: aus 0,2092 g Substanz 0,0691 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{12}H_8O_3Br)_2$:	Gefunden:
Br = 19,66 %	19,42 %

Monobromoxynaphtylessigsaures Kupfer.

$$\left(C_{10}H_5\ Br{<}\begin{matrix}OH\\CH_2\,COO\end{matrix}\right)_2 Cu.$$

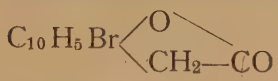
Dieses Salz erhielt ich in derselben Weise wie die vorhergehenden, mittels wässriger Kupfersulfatlösung als rotbraunes, amorphes Pulver.

Analyse:

0,1773 g Substanz gaben 0,0219 g Kupferoxyd.

Berechnet für $(C_{12}H_8O_3Br)_2Cu$:	Gefunden:
Cu = 10,11 %	9,87 %

Lakton der Monobromoxynaphtylessigsäure.



Dieses Lakton suchte ich zu erhalten, indem ich die Monobromoxynaphtylessigsäure mit der berechneten Menge Phosphoroxychlorid in einer Reibschale zusammen rieb; doch lieferte mir dieses Verfahren nach mehrmaligen Versuchen nicht das gewünschte Resultat, was mich veranlasste, das Lakton aus der Säure durch trockne Destillation herzustellen. Ich erhitzte sie zu diesem Zweck für sich im Vakuum, um die Wasserabspaltung zu bewerkstelligen. Bei 310° C ging bei einem Druck von 30 mm ein hellgelbes Öl über, das in der Vorlage rasch zu einer harten, weissen, krystallinischen Masse erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert erhielt ich lange, farblose Nadeln, die bei 97° C schmolzen, sich in Äther und Alkohol leicht lösten, in Wasser dagegen unlöslich waren.

Bei gewöhnlichem Druck liess sich die Monobromoxynaphtylessigsäure nicht destillieren, da schon sehr bald eine stürmische Zersetzung eintrat unter Abgabe von stechend riechenden Nebeln; bei 300° C erfolgte Verkohlung.

Analyse:

0,3908 g Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,7828 g CO_2 und 0,1039 g H_2O.

0,1875 g Substanz lieferten ferner 0,1334 g Bromsilber.

Berechnet für $C_{12}H_7BrO_2$:	Gefunden:
C = 54,75 %	54,67 %
H = 2,66 „	2,87 „
Br = 30,42 „	30,24 „

Das Lakton der Monobromoxynaphtylessigsäure ging beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge wieder in die ursprüngliche Monobromoxynaphtylessigsäure vom Schmelzpunkt 166 ° C über, und zwar erhitzte ich das Lakton längere Zeit mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade. Aus der entstandenen Lösung, welche nun das Kalisalz der Säure enthielt, schied sich beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure die Monobromoxynaphtylessigsäure ab.

β Oxy α naphtylessigsäure.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} OH\ (\beta) \\ CH_2 . COOH\ (\alpha) \end{cases}$$

Aus der Monobromoxynaphtylessigsäure erhielt ich die halogenfreie Säure durch Eliminierung des Bromatoms in folgender Weise:

Ich löste die bromierte Säure in Alkohol und trug in die Lösung allmählich einen grossen Überschuss (ungefähr die 20 fache berechnete Menge) von Natriumamalgam ein. Während der Reaktion wurde auf einem Wasserbad gelinde erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung durch Eindampfen ziemlich stark eingeengt. Es fiel aus ihr bei Zusatz von concentrierter Salzsäure ein weisser, krystallinischer Körper

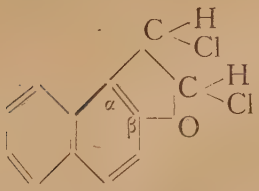
aus, welcher jedoch durch Beimengungen noch verunreinigt war. Nach mehrmaligem Reinigen durch Lösen in Natriumkarbonatlösung erhielt ich die Säure als einen farblosen, flockig krystallinischen Körper, der bei 147° C schmolz. In Wasser war er unlöslich, in Alkohol und Äther dagegen löslich; ebenso löste er sich in Sodalösung und wässrigem Alkali. Hologengehalt zeigte er nicht mehr.

Analyse:

0,1796 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4675 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$:	Gefunden:
C = 71,28 %	70,99 %
H = 4,95 „	5,03 „

β Naphta α furandichlorid.



Zur Darstellung des β Naphto α furandichlorids liess ich 2 Atome Chlor auf 1 Molekül β Naphto α furan einwirken, indem ich die berechnete Menge β Naphto-α furan (10 g) in stark abgekühltem, wasserfreiem Äther löste und dann in diese Lösung die entsprechende berechnete Menge Chlor (4,2 g) einleitete, die ich durch Einwirkung von 27 g concentrierter Salz-

säure auf 5,8 g Kaliumdichromat erhielt. Es wurde bei der Darstellung des Chlors eine geringe Menge sowohl vom Kaliumdichromat als auch von der concentrierten Salzsäure mehr verwandt, da ein kleiner Verlust an Chlor nicht gut zu vermeiden war. Die Entwicklung des Chlors geschah in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben, in den ich das Kaliumdichromat brachte. Der Kolben war mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, in dessen einer Öffnung sich ein Tropftrichter befand, der zur Aufnahme der concentrierten Salzsäure bestimmt war; durch die zweite Öffnung wurde mittels eines Glasrohres das entwickelte Chlor fortgeleitet. Bevor das Chlor in die ätherische Naphtofuranlösung eintrat, wurde es durch Chlorwasser von enventuell mitgerissenem Salzsäuregas befreit und dann noch mittels concentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die letzten Reste des entwickelten Chlors wurden aus dem Erlenmeyer-Kolben, dem Wasch- und Trockengefäss entfernt, indem ich durch den ganzen Apparat einen langsamen Luftstrom durchsaugte. Während nun so das Chlor durch die ätherische Furanlösung durchgeleitet wurde, schieden sich in ihr schneeweisse, baumwollähnliche Krystalle ab, die, auf einer Thonplatte rasch verrieben und getrocknet, den Schmelzpunkt 74 ° C zeigten. Sie zersetzten sich, an die Luft gebracht, unter starker Abgabe von Salzsäuredämpfen zu einer schmierigen, grünen Masse. Es war deshalb sehr schwer, eine genau stimmende Analyse zu erhalten, doch erhielt ich bei raschem Arbeiten einen Chlorgehalt, der mich ausser Zweifel liess, dass die hier erhaltenen Krystalle aus dem β Naphto α furandichlorid bestanden.

Die Analyse ergab, für $C_{12}H_8OCl_2$ berechnet, einen Chlorgehalt von 27,9 %. Der theoretische Gehalt an Chlor beträgt 29,6 %. Die Differenz ist, wie schon gesagt, in der ungemein raschen Abspaltung von Salzsäure zu suchen.

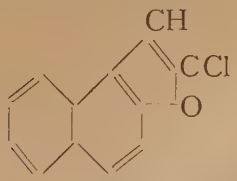
Analyse:

0,2566 g Substanz gaben 0,2887 g AgCl.

Berechnet: für $C_{12}H_8OCl_2$:	Gefunden:
Cl = 29,6 %	27,9 %

Die Ausbeute an β Naphto α furandichlorid betrug aus 10 g β Naphto α furan 13 g, entsprechend 91,5 % der theoretisch berechneten Menge.

8 Monochlor β naphto α furan.



Das sehr zersetzliche β Naphto α furandichlorid erhitzte ich am Rückflusskühler ungefähr ½ Stunde mit Pyridin, das man hier an Stelle von alkoholischer Kalilauge zur Abspaltung von Salzsäure mit Vorteil verwenden kann.

Nach dem Erkalten goss ich das Reaktionsprodukt in Wasser, worin es eine starke, milchige Trübung hervorrief, die nach kurzer Zeit schon einem weissen, flockigen Niederschlag wich. Dieser wurde nach dem

Abfiltrieren aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt so rein weisse, glänzende Krystallblättchen, die bei 55 ° C schmolzen und bei längerem Liegen an der Luft sich grün färbten. In Äther lösten sie sich mit schwach blauer Fluorescenz; sie sind löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, mit Wasserdampf schwer destillierbar.

Die Analyse ergab folgendes:

0,2603 g Substanz lieferten 0,1820 g Chlorsilber.

Berechnet:	
für $C_{12}H_7OCl$:	Gefunden:
Cl = 17,53 %	17,29 %

Die Ausbeute an Monochlor β naphto α furan betrug 7,6 g aus den oben angewandten 10 g β Naphto α furan, was 63,3 % der theoretischen Menge entspricht.

Als ich bei einem anderen Versuch wieder Chlor auf β Naphto α furan einwirken liess, im Verhältnis von 2 Atomen auf 1 Molekül, erhielt ich, wie oben, aus der ätherischen Lösung baumwollähnliche, weisse Krystalle, die sich auch an der Luft unter starker Salzsäureabgabe zersetzten. Nach dem Erhitzen mit Pyridin auf dem Wasserbade leitete ich in das Gemisch einen kräftigen Wasserdampfstrom ein. Im Destillat erhielt ich ein hellgelbes Öl, das ausgeäthert und von dem beigemengten Pyridin durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure befreit wurde. Dieses Öl erstarrte zwar in der Kälte beim Reiben mit einem abgebrochenen Glasstab zu einem weissen Krystallbrei, der jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wieder in den flüssigen Zustand überging. Im Vakuum destilliert, ging es bei 20 mm Druck zwischen 180 und 195 ° C als hellgelbe

Flüssigkeit über, die sich bei längerem Stehen an der Luft grün färbte, jedoch nicht mehr fest wurde. Da hier offenbar ein Gemisch verschiedener Chloride des β Naphto α furans vorlag, so suchte ich es durch Destillieren im Vakuum in drei Fraktionen zu teilen: von diesen zeigte jede einen anderen Chlorgehalt.

I. Fraktion: Siedepunkt 180—185 °C bei 20 mm Druck.
Gefunden: Chlorgehalt 11,45 %.

II. Fraktion: Siedepunkt 185—190 °C bei 20 mm Druck.
Gefunden: Chlorgehalt 13,83 %.

III. Fraktion: Siedepunkt 190—195 °C bei 20 mm Druck.
Gefunden: Chlorgehalt 14,59 %.

Aus der Fraktion III schieden sich nach ungefähr 14tägigem Stehen weisse Krystalle ab, welche, auf einer Thonplatte von anhaftendem Öl befreit, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 55 ° zeigten und sich durch Analyse als Monochlor β naphta-α furan erwiesen.

Die Fraktionen I und II konnten auch nach wochenlangem Stehen nicht zum Erstarren gebracht und kein Monochlor β naphto α furan aus ihnen dargestellt werden, da sie höchstwahrscheinlich aus einem Gemisch von Chloriden bestanden, welche sehr verschiedenen Chlorgehalt besitzen.

β Oxy α naphtylessigsäure.

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH\ (\beta) \\ CH_2COOH\ (\alpha) \end{matrix}$$

Das Monochlor β naphto α furan erhitzte ich mit einer 10 %igen alkoholischen Kalilauge im Schiessrohr

12 Stunden lang auf 180° C. Nach dem Erhitzen wurde das Rohr, nachdem es genügend abgekühlt war, geöffnet: Druck war in ihm nicht vorhanden. Der hellgelb gefärbte Röhreninhalt, in dem sich auch Kaliumchloridkrystalle abgeschieden hatten, wurden durch Wasser stark verdünnt. Hierbei schied sich eine schwache Trübung ab, welche ich durch Ausschütteln mit Äther entfernte. Sie erwies sich als von noch unverändertem Monochlor β naphto α furan herrührend. Der wässrige, alkalische Rükstand wurde nun mit Salzsäure stark angesäuert, wobei sich alsbald ein starker, flockiger, gelblich gefärbter Niederschlag abschied, der nach dem Filtrieren sich unter Aufbrausen in Sodalösung löste. Aus dieser Lösung wurde, nachdem dieselbe mehrmals ausgeäthert, um noch beigemengte Verunreinigungen zu entfernen, durch Zusatz von Salzsäure ein weisser, glänzender, flockig krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen bei 147° C und zeigten keinen Halogengehalt. Sie lösten sich schwer in Äther, Alkohol und Chloroform; in Wasser sind sie unlöslich.

Analyse:

0,1195 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3109 g CO_2 und 0,0518 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$:	Gefunden:
C = 71,28 %	70,96 %
H = 4,95 „	4,82 „

Ausbeute:

Aus 7,6 g Monochlor β naphto α furan erhielt ich 3,6 g β Oxy α naphtylessigsäure 47,4 % der Theorie entsprechend.

β Oxy α naphtylessigsaures Barium.

$$\left(C_{10}H_6<\begin{matrix}OH\\CH_2COO\end{matrix}\right)_2 Ba$$

Die β Oxynaphtylessigsäure löste ich in Sodalösung und zwar so, dass sich die Säure im Überschuss befand, welchen Überschuss ich durch Abfiltrieren wieder entfernte. In der so entstandenen neutralen Lösung erzeugte Bariumchlorid einen weissen, amorphen Niederschlag von β oxynaphtylessigsaurem Barium.

Analyse:

0,0778 g Substanz lieferten bei der quantitativen Analyse 0,0334 g Bariumsulfat.

Berechnet für $(C_{12}H_9O_3)_2Ba$:	Gefunden:
$Ba = 25,42\ \%$	$25,28\ \%$

β Oxynaphtylessigsaures Calcium.

$$\left(C_{10}H_6<\begin{matrix}OH\\CH_2COO\end{matrix}\right)_2 Ca$$

Beim Hinzufügen von Kalkwasser zu einer ebenso, wie oben angegeben, hergestellten Lösung der β Oxynaphtylessigsäure in Soda fiel das Calciumsalz als weisses, fein krystallinisches Pulver aus.

Analyse:

0,1642 g Substanz ergaben 0,2096 g Calciumoxyd.

Berechnet für $(C_{12}H_9O_3)_2Ca$:	Gefunden:
$Ca = 9{,}09\ \%$	$9{,}12\ \%$

β Oxynaphtylessigsaures Kupfer.

$$\left(C_{10}H_6{<}\begin{matrix}OH\\CH_2COO\end{matrix}\right)_2 Cu$$

Als ich zur Lösung der βOxynaphtylessigsäure in Soda, welche die Säure im Überschuss enthalten musste, Kupfersulfatlösung hinzufügte, fiel ein hellgrüner, in schönen Nädelchen krystallisierter Niederschlag aus. Beim Trocknen dieses Niederschlags verschwand die grüne Färbung und ging in eine rotbraune über. Die ursprüngliche Farbe schien durch einen Krystallwassergehalt des gebildeten Niederschlags bedingt gewesen zu sein. Der Prozentgehalt dieses Krystallwassers konnte leider nicht angegeben werden, da es übersehen wurde, das Gewicht des Niederschlags vor dem Trocknen zu bestimmen. Auch konnte nach mehrmaligen Versuchen dieser Niederschlag in Form des grünen Salzes auffallenderweise nicht mehr erhalten werden, sondern ich bekam ihn später immer direkt als rotbraunes Salz. Die Bildung des Hydrates des β oxynaphtylessigsauren Kupfers musste von ganz bestimmter Concentration und Temperatur abhängig sein.

Analyse:

0,0532 g des rotbraunen Salzes lieferten 0,0088 g Kupferoxyd.

Berechnet für $(C_{12}H_9O_3)_2Cu$:	Gefunden:
$Cu = 13{,}66\,\%$	13,21 %

Lakton der β Oxynaphtylessigsäure.

Erhitzt man in einem kleinen Fraktionierkölbchen die β Oxynaphtylessigsäure im Vakuum, so destilliert bei 20 mm Druck und einer Temperatur von 234 ° C ein hellgelbes Öl, das in der Vorlage sofort zu einer weissen, sehr harten Krystallmasse erstarrt. Diese krystallisierte ich aus Alkohol um und erhielt so das gewünschte Lakton in Form von kleinen farblosen Nädelchen, die sich warzenähnlich an einander lagerten. Bei längerem Stehen an der Luft färbten sie sich grün; sie sind leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Äther, unlöslich in Wasser und Soda, zum Unterschied von der β Oxynaphtylessigsäure. Ihr Schmelzpunkt lag bei 104 ° C. Die Ausbeute an Lakton betrug 1 g aus 1,5 g Säure.

Analyse:

0,1960 g Substanz lieferten 0,5612 g CO_2 und 0,0791 g H_2O.

Berechnet: für $C_{12}H_8O_2$:	Gefunden:
$C = 78{,}26\,\%$	78,09 %
$H = 4{,}38\,\%$	4,48 „

Das Lakton ging bei längerem Erwärmen mit verdünntem Alkali auf dem Wasserbade wieder in die β Oxynaphtylessigsäure über. Diese schied ich nach dem Erkalten aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure ab. Sie fiel in Form von weissen Krystallblättchen aus; dieselben wurden abfiltriert und zeigten nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 147 ° C, analog der obigen Säure. In Sodalösung erfolgte Aufbrausen der Lösung, und auch alle anderen Eigenschaften, namentlich die Löslichkeitsverhältnisse, waren genau dieselben, wie bei der oben erwähnten β Oxynaphtylessigsäure. Nun liess ich auf β Naphto α furan Chlor einwirken, und zwar so, dass auf 1 Molekül β Naphta-α furan 4 Atome Chlor trafen. Ich löste zu diesem Zweck eine genau gewogene Menge von dem β Naphto-α furan in völlig wasserfreiem Äther auf, durch welche Lösung ich nun die hierfür berechnete Gewichtsmenge Chlor leitete. Das Chlor wurde durch Einwirkung von concentrierter Salzsäure auf Kaliumdichromat dargestellt und zur Befreiung von mitgerissenem Salzsäuregas und Wasserdampf mit Chlorwasser und concentrierter Schwefelsäure gereinigt. Während so das Chlor durch die stark gekühlte ätherische Lösung geleitet wurde, schieden sich in ihr kleine, weisse, glänzende, baumwollähnliche Krystallnadeln ab. Ein grosser Teil dieser Krystalle blieb in Äther gelöst. Der Äther wurde abgedampft, die zurückbleibenden weissen Krystalle begannen, an die Luft gebracht, sich sofort unter starker Abgabe von Salzsäuredämpfen zu zersetzen und hinterliessen eine graugrüne schmierige Masse. Diese wurde mit Pyridin am Rückflusskühler auf dem Asbestteller

circa eine halbe Stunde gekocht und dann die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich ein hellgrün gefärbter Niederschlag bildete. Nachdem derselbe abfiltriert und durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser vom anhaftenden Pyridin befreit, wurde mittels heissen Alkohols und Kochen mit Tierkohle die Umkrystallisation vorgenommen. Ich erhielt so sehr hübsche, glänzende, kleine Nadeln, die bei 55 ° C schmolzen. Dieselben lösten sich in Äther, mit schwach blauer Fluorescenz, ferner in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, auch in Aceton. Mit Wasserdampf liessen sie sich ebenfalls schwer destillieren. Bei längerem Liegen an der Luft nahmen sie eine hellgrüne Färbung an. Die Analyse erwies diese Krystalle als Monochlor β naphto α furan.

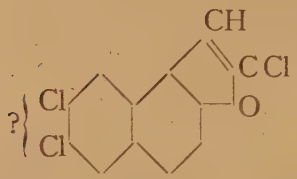
Analyse:

0,1138 g Substanz lieferten 0,0797 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{12}H_7OCl$:	Gefunden:
Cl = 17,53 %	17,39 %

Dieses hier erhaltene Monochlor β naphto α furan wurde ebenfalls mit einer 10 %igen alkoholischen Kalilauge 12 Stunden im Schiessrohr auf 100 ° C erhitzt. Der hellgefärbte Rohrinhalt wurde, wie oben beschrieben, behandelt und lieferte β Oxynaphtylessigsäure vom selben Schmelzpunkt 147 ° C und die nämlichen Eigenschaften wie obige.

Trichlor β naphto α furan.



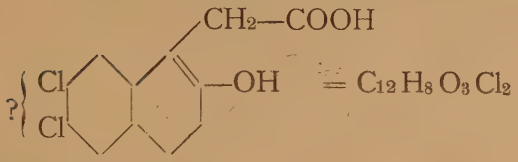
In eine Lösung von β Naphto α furan in Schwefelkohlenstoff leitete ich einen kräftigen Chlorstrom ein, während dieselbe dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt war. Nachdem vollständige Sättigung eingetreten, brachte ich den Schwefelkohlenstoff zum Verdunsten und erhielt eine dunkel gefärbte, zähflüssige Masse, welche an der Luft grosse Mengen von Salzsäuredämpfen abgab. Dieselbe wurde mit Pyridin ungefähr $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler gekocht und alsdann die ganze Masse mit Wasser stark verdünnt. Beim Einleiten von Wasserdampf konnte nichts abdestilliert werden. Das beim Verdünnen mit Wasser abgeschiedene dickflüssige Öl wurde deshalb in Alkohol gelöst, woraus es dann bei Zusatz von Wasser als dunkelgrün gefärbter, flockiger Niederschlag ausfiel. Dieser wurde durch mehrmaliges Kochen mit Alkohol und Tierkohle entfärbt, bis ich ihn zuletzt in weissen, kleinen, warzenähnlich vereinigten Nadeln krystallisiert erhielt, die bei 144 ° C schmolzen. Sie lösten sich in Chloroform und Aceton ziemlich leicht auf, in Alkohol und Äther etwas schwerer. In concentrierter Schwefelsäure lösten sie sich mit schmutzig grüner Farbe.

Analyse:

0,1575 g Substanz lieferten 0,2464 g Chlorsilber.

Berechnet	
für $C_{12}H_5OCl_3$:	Gefunden:
$Cl = 39{,}26\ \%$	$38{,}96\ \%$

β Oxydichlornaphtylessigsäure.



$= C_{12}H_8O_3Cl_2$

Das Trichlor β naphto α furan wurde mit 10 %iger alkoholischer Kalilauge während 12 Stunden im Schiessrohr auf 100° C erhitzt. Hierauf wurde der hellgelb gefärbte Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, wobei ein kleiner Teil von unverändertem Trichlor β naphto α furan ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und dann das alkalische Filtrat mit concentrierter Salzsäure versetzt, wobei sich die β Oxydichlornaphtylessigsäure in Form von gelblich gefärbten Krystallblättchen abschied. Diese lösten sich in Sodalösung unter Aufbrausen und fielen auf Zusatz von Säuren wieder daraus aus Nachdem sie von den beigemengten schwachen Verunreinigungen durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt, erhielt ich sie in Form eines weissen Krystallpulvers, das den Schmelzpunkt 194° C zeigte; nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in büschelförmigen kleinen Nadeln. Die β Oxydichlornaphtylessigsäure ist in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich.

Analyse:

0,1334 g Substanz gaben 0,1411 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{12}H_8Cl_2O_3$:	Gefunden:
Cl = 26,19 %	26,18 %

Oxydation der Monobrom β oxynaphtylessigsäure.

Um die Constitution der Monobrom β oxynaphtylessigsäure darzuthun, unterwarf ich dieselbe einer Oxydation mittels Kaliumpermanganat. Dieselbe sollte Aufschluss geben über die Stellung des Bromatoms im Molekül.

Da, wie bekannt, das Naphtalin und seine Derivate durch Oxydation mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat in Phtalsäure überführbar sind, so hoffte ich auch von der bromierten β Oxynaphtylessigsäure aus zu einer solchen zu gelangen. Angenommen nun, das Bromatom sitze in meiner zu oxydierenden Säure in der Seitenkette oder in dem durch die Gegenwart der Hydroxylgruppe leicht angreifbaren Benzolkern, so dürfte es wohl im Laufe der Oxydation eliminiert werden, und die zu erwartende (1,2) Phtalsäure sich als halogenfrei erweisen. Befindet es sich jedoch in dem nicht mit dem Hydroxyl beladenen Kern, so wird es auch während der Oxydation seinen Platz beibehalten und so eine monobromierte Phtalsäure liefern. Von den monobromierten (1,2) Phtalsäuren sind nun zwei möglich und auch thatsächlich bekannt: es sind die in den Arbeiten von H. v. Pechmann[1] und C. Nourisson[2] beschriebenen.

[1]) Ber. 12, 2126.
[2]) Ber. 20, 1016.

Die Oxydation der Monobromoxynaphtylessigsäure nahm ich in folgender Weise vor:

Ich löste eine genau abgewogene Menge derselben in wenig Kalilauge und verdünnte die Lösung alsdann mit Wasser ziemlich stark. Die zur Oxydation berechnete Menge Kaliumpermanganat wurde mit einem kleinen Überschuss in Wasser im Verhältnis 1 : 50 aufgenommen und dann diese Lösung immer in kleinen Portionen zur ersteren gefügt, wobei stets so lange gewartet wurde, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Gegen Ende der Reaktion wurde schwach erwärmt. Nachdem so im Verlauf von mehreren Tagen die Oxydation vorüber, wurde das abgeschiedene MnO_2 durch Filtrieren getrennt und das alkalische, durch Abdampfen auf dem Wasserbade ziemlich stark eingeengte Filtrat mit concentrierter Salzsäure angesäuert. Diese saure Lösung, die schwach blaue Fluorescenz zeigte, ätherte ich nun mit viel Äther mehrmals aus. Nachdem dann der Äther durch Abdampfen verjagt, hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes Öl, das nach Essigsäure roch und welches beim Stehen im Exsikkator bald krystallinisch erstarrte. Die so erhaltenen Krystalle von roher Phtalsäure wurden auf Thonplatten verrieben und getrocknet und zeigten alsdann einen ungenauen Schmelzpunkt, der zwischen 165 und 170° C lag, was wohl von noch beigemengten Verunreinigungen herrühren dürfte. Die völlige Reinigung liess sich durch Sublimation leicht bewerkstelligen, wobei sehr schöne lange, farblose Nadeln eines Phtalsäureanhydrids, die zwischen 112 und 114° C schmolzen, erhalten wurden. Nachdem diese zum zweiten Male sublimiert, zeigten

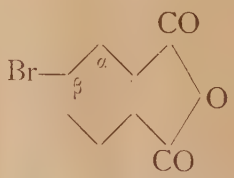
sie einen konstanten Schmelzpunkt von 113 ° C. Es machte sich beim Sublimieren jedes Mal ein eigentümlich aromatischer Geruch bemerkbar. Diese Krystallnadeln lösten sich in Alkohol und Äther leicht auf und zeigten noch einen ziemlich starken Bromgehalt.

Die Brombestimmung ergab folgendes:
0,1160 g Substanz lieferten 0,0096 g Bromsilber.

Berechnet für Bromphtalsäure-anhydrid $C_8H_3O_3Br$:	Gefunden:
Br = 35,24 %	35,34 %

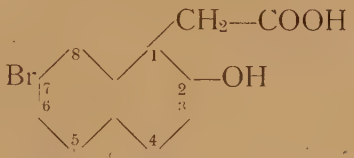
Beim Zusammenschmelzen dieser weissen Krystalle mit Resorcin entstand ein Fluorescïn, das sich in Alkali mit prachtvoller Fluorescenz löste. Das Eintreten dieser Reaktion zeigte deutlich, dass das Endprodukt der vorgenommenen Oxydation eine gewünschte Phtalsäure war und zwar eine Bromorthophtalsäure. Obwohl der Schmelzpunkt meines Anhydrids mit dem des Bromphtalsäureanhydrids von C. Nourisson, welches bei 106—108 ° C schmilzt, um wenige Grad differiert, so dürfte es wohl ausser Zweifel sein, dass beide Verbindungen identisch sind, da ja das andere auch bekannte Anhydrid nach H. v. Pechmann zwischen 60 und 65 ° C schmilzt.

Es liegt hier also sicher die β Bromphtalsäure vor:



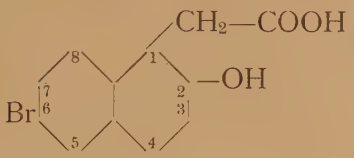
Für die von mir erhaltene Bromoxynaphtylessigsäure sind nun zwei Formeln möglich:

I.



2-Oxy-7 Brom-1 naphtylessigsäure.

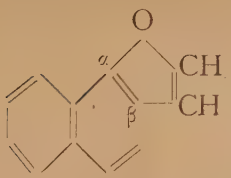
II.



2-Oxy-6 Brom-1 naphtylessigsäure.

Zwischen den beiden Konstitutionsformeln ist nun vorläufig noch nicht zu entscheiden.

Bromierung des α Naphtofurans.



α Naphtofuran

Die Darstellung des α Naphtofurans geschah analog der des β Naphtofurans nach J. Hesse. Ich liess zu diesem Zweck auf eine bestimmte Menge α Naphtol (80 g) die berechnete Menge Monochloracetal (85 g) und Kaliumhydroxyd (32 g) in der zehnfachen Menge absol. Alkohol gelöst, einwirken, doch wurde ein Überschuss von 12 g Naphtol mehr angewandt. Es geschah dies in Schiessröhren, die 12 Stunden lang auf 200 ° C

erhitzt wurden. Der dunkelgefärbte Röhreninhalt wurde alsdann mit Wasser stark verdünnt, wobei sich ein schweres dickes Öl abschied, das, um noch unverändertes α Naphtofuran zu entfernen, mit Natronlauge gewaschen und dann mit Wasserdampf destilltert wurde. Ich erhielt so das α Naphtofuran als hellgelbes, schweres Öl, das sich an der Luft bei längerem Stehen immer dunkler färbte. Es konnte bei gewöhnlicher Temperatur nicht fest erhalten werden; beim Abkühlen durch eine Kältemischung erstarrte es bei — 19 ° C zu einem weissen Krystallbrei, der jedoch bei — 6 ° C wieder in den flüssigen Zustand überging.

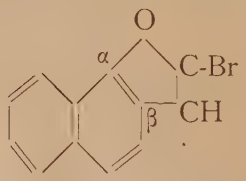
Analyse:

0,1855 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,5788 g CO_2 und 0,0783 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_8O$:	Gefunden:
C = 85,71 %	85,44 %
H = 4,76 „	4,69 „

Die Ausbeute betrug 10 g α Naphtofuran aus 50 g α Naphtol.

Monobrom α naphtofuran.



Zur Darstellung des Monobrom α naphtofurans liess ich auf α Naphtofuran Brom einwirken und zwar im Verhältnis von 1 Molekül und 2 Atomen.

Ich löste zu diesem Zweck eine bestimmte Menge α Naphtofuran (10 g) in reinem Schwefelkohlenstoff und trug in diese Lösung die berechnete Menge Brom (9,5 g), die ich durch Schwefelkohlenstoff stark verdünnt hatte, langsam ein. Die Reaktion verlief ziemlich stürmisch unter Aufwallen, wobei grosse Mengen von Bromwasserstoff entwichen. Es wurde die Reaktion durch starkes Kühlen etwas gemässigt.

Nachdem alles Brom eingetragen, wurde der Schwefelkohlenstoff zum Verdunsten gebracht, wonach eine weiche, grüngefärbte, krystallinische Masse hinterblieb, die nun auf dem Wasserbad mit alkoholischem Kali ungefähr eine halbe Stunde erhitzt wurde. Nachdem dies geschehen, wurde durch Hinzufügen von Wasser ein hellgrün gefärbter Körper ausgefällt. Dieser wurde des Öfteren mit Alkohol und Tierkohle gekocht. Ich erhielt so nach mehrmaligem Umkrystallisieren weisse, wollige Kryställchen, die bei 76 ° C schmolzen. Sie lösten sich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, auch in Chloroform. Beim Übergiessen mit concentrierter Schwefelsäure lösten sie sich mit blauer Farbe, die beim Erwärmen in blaugrün und zuletzt in grün überging.

Analyse:

0,1790 g Substanz lieferten 0,1346 g Bromsilber.

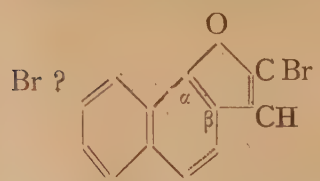
Berechnet für $C_{12}H_7OBr$:	Gefunden:
Br = 32,38 %	32,01 %

Dies Monobrom α naphtofuran erhitzte ich zur Gewinnung von α Oxy β naphtylessigsäure mit alkoholischer Kalilauge 12 Stunden lang im Schiessrohr auf 180 ° C.

Der Röhreninhalt war nach dem Erkalten hellgelb gefärbt. Eine Umsetzung war nicht erfolgt, denn es hatten sich in der Röhre keine Krystalle von Kaliumbromid abgeschieden. Beim Verdünnen des Inhalts mit Wasser schied sich ein weisser, wolliger Niederschlag ab, der sich als völlig unverändertes Monobrom α naphtofuran charakterisierte. Dieser wurde abfiltriert; aus dem erhaltenen alkalischen Filtrat konnte nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine Säure erhalten werden.

Das Monobrom α naphtofuran wurde nun mit alkoholischer Kalilauge im Schiessrohr auf 160 ° C und 200 ° C erhitzt. Auch hier trat keine Bildung von der gewünschten α Oxy β naphtylessigsäure ein. Nach dem Erhitzen auf 230 ° C schied sich zwar beim Verdünnen des Röhreninhalts mit Wasser neben unverändertem Monobrom α naphtofuran noch eine dicke, harzige, braune Masse ab, aus welcher jedoch auch keine Säure darstellbar war.

Dibrom α naphtofuran.



Ich liess nun auf 1 Molekül α Naphtofuran 4 Atome Brom einwirken. Zu diesem Zweck löste ich eine genau gewogene Menge des Furans (10 g) in reinem Schwefelkohlenstoff auf; alsdann trug ich die berechnete

Menge Brom (19 g), mit Schwefelkohlenstoff stark verdünnt, langsam unter starkem Abkühlen in die entstandene Lösung ein. Es erfolgte sofort eine kräftige Reaktion, wobei grosse Mengen von Bromwasserstoffdämpfen entwichen. Nachdem das ganze Brom hinzugefügt, brachte ich den Schwefelkohlenstoff zum Verdunsten und erhielt als Rückstand eine aus kleinen verfilzten Nadeln bestehende Krystallmasse, welche zuerst farblos war, sich aber sehr rasch beim Stehen an der Luft grün färbte. Diese Krystalle waren in Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton leicht löslich, in Alkohol lösten sie sich schwer. Sie wurden mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade ungefähr eine halbe Stunde erhitzt und hierauf die ganze Masse mit Wasser stark verdünnt; dabei fiel ein noch etwas verunreinigter Krystallbrei aus, den ich durch Kochen mit Alkohol und Tierkohle entfärbte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol erhielt ich das Dibrom α naphtofuran in Form von kleinen weissen Krystallnadeln, die bei 109 ° C ohne Zersetzung schmolzen. Sie lösten sich in Äther, Aceton und Schwefelkohlenstoff leicht, etwas schwerer in Alkohol; in concentrierter Schwefelsäure lösten sie sich mit blaugrüner Farbe.

Analyse:

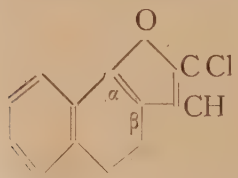
0,2654 g Substanz lieferten 0,3042 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_6OBr_2$:	Gefunden:
Br = 49,08 %	49,01 %

Dieses Dibrom α naphtofuran erhitzte ich nun mit alkoholischer Kalilauge 12 Stunden lang im Schiessrohr

auf 200 ° C. Nach dem Erkalten wurde der dunkelbraun gefärbte Röhreninhalt in Wasser gegossen. Es schied sich hierbei ein weisser Niederschlag ab, der sich als unverändertes Dibrom α naphtofuran erwies. Nachdem dies abfiltriert, wurde das alkalische Filtrat mit concentrierter Salzsäure angesäuert, was die Abscheidung eines dicken, braunen Öles zur Folge hatte. Die erhoffte Monobrom α oxy β naphtylessigsäure konnte indessen auch hier nicht daraus gewonnen werden. Das Dibrom α naphtofuran wurde alsdann mit alkoholischem Kali im Schiessrohr auf verschiedene niedere Temperaturen erhitzt, so auf 180, 160 und 140 ° C; doch stets resultierte ein dickes, braunes Öl beim Ansäuern des erhitzten Röhreninhaltes, aus dem eine Säure nicht zu erhalten war. Das Öl löste sich zwar in Sodalösung, doch ohne nachweisbare Kohlensäureentwicklung, welche Lösung mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung gab, mit Bromwasser schön kirschrot sich färbte. Eine Reinigung gelang nach vielen vergeblichen Versuchen nicht.

Monochlor α naphtofuran.



Ich liess auf α Naphtofuran Chlor einwirken und zwar auf 1 Molekül α Naphtofuran zwei Atome Chlor. Zu diesem Zweck löste ich eine bestimmte Menge

α Naphtofuran (10 g) in reinem, wasserfreiem Äther, in welche Lösung ich dann die berechnete Menge Chlor (4,2 g) einleitete. Das Chlor wurde aus Kaliumdichromat und concentrierter Salzsäure dargestellt. Nach dem Verdunsten des Äthers, der während des Durchleitens von Chlor eine rötliche Färbung angenommen hatte, hinterblieb ein hellrotes Öl, das, in den Exsikkator gebracht, krystallinisch erstarrte. Nachdem dasselbe mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler ungefähr eine halbe Stunde erhitzt und dann durch Kochen mit Tierkohle entfärbt und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert war, erhielt ich weisse, blättrig krystallinische, perlmutterglänzende Krystalle, die bei 55° C schmolzen. Sie lösten sich leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton; in concentrierter Schwefelsäure lösten sie sich mit blaugrüner Farbe.

Die Chlorbestimmung ergab für $C_{12}H_7OCl$ berechnet, einen Chlorgehalt von 17,64%.

Analyse:

0,1689 g Substanz lieferten 0,1205 g Chlorsilber.

Berechnet	Gefunden:
für $C_{12}H_7OCl$:	
Cl = 17,53%	17,64%

Dieses Monochlor a naphtofuran erhitzte ich nun mit frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge 12 Stunden im Schiessrohr auf 180° C. Der hellgelb gefärbte Röhreninhalt wurde nach dem Erkalten mit Wasser stark verdünnt, was eine milchige Trübung verursachte. Diese wurde in Äther aufgenommen und erwies sich von noch unverändertem Monochlor α naphtofuran her-

rührend. Die ausgeätherte alkalische Lösung schied beim Ansäuern eine dunkelbraun gefärbte harzige Masse ab, aus welcher jedoch nach mehrmaligen Versuchen keine Säure erhalten werden konnte. Dieses Öl gab, mit Wasser und einem Tropfen Eisenchloridlösung kräftig durchgeschüttelt, eine schön weinrote Färbung; die Fehling'sche Lösung wurde durch dasselbe nicht reduziert, dagegen schied sich beim Erwärmen mit einer ammoniakalischen Silberlösung ein sehr schöner Silberspiegel ab. Diese Reaktionen deuten wohl darauf hin, dass sich eine Oxysäure gebildet hatte, welche jedoch sehr unbeständig ist und sich leicht zu zersetzen scheint.

Das Monochlor α naphtofuran wurde beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Einschlussrohr auf 160°, 140° und 120° C nicht verändert; auch höhere Temperaturen, wie 180° C, führten nicht zu dem gewünschten Resultat.

Einwirkung von 4 Atomen Chlor auf 1 Molekül α Naphtofuran.

Nachdem die entsprechenden berechneten Mengen α Naphtofuran (10 g) und Chlor (8,5 g) in ätherischer Lösung auf einander eingewirkt, erhielt ich beim Verdunsten des Äthers ein grüngefärbtes, dickes Öl, das grosse Mengen von Salzsäuredämpfen abgab. Dieses wurde mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht und dann mit Wasser wieder ausgefällt, worauf das hierbei gefällte Öl bald nach dem Trocknen zu

warzenähnlichen Krystallen erstarrte, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren in Form von farblosen, kleinen Nadeln erhalten wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 55° C; sie lösten sich leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton, in concentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.

Die Analyse charakterisierte dieselben als Monochlor α naphtofuran.

Analyse:

0,1771 g Substanz lieferten 0,1241 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 17,53 %	17,38 %.

Ausbeute: Aus 5 g α Naphtofuran erhielt ich 4 g reines Monochlor α naphtofuran.

Bei der Einwirkung von 4 Atomen Chlor auf 1 Molekül α Naphtofuran hatte sich nur das Monochlor α naphtofuran gebildet, und zeigt in dieser Beziehung das α Naphtofuran ein anderes Verhalten, wie das β Naphto α furan, denn diese ist imstande, leicht grössere Mengen Chlor aufzunehmen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professor Dr. A. Michaelis und Professor Dr. R. Stoermer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil wurden, auszusprechen.